

Parâmetros Raman de carvão e *char* produzido em leito fluidizado

Raman parameters of coal and fluidized bed char

B. VALENTIM – bvvalent@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

A. GUEDES – aguedes@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

S. RODRIGUES – sandra.rodrigues@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

RESUMO: Com o objectivo de melhorar o conhecimento sobre a estrutura do *char* de leito fluidizado, efectuaram-se análises de reflectância e de microscopia Raman em carvões de grau de incarbonização crescente e no *char* correspondente. Nos *char*es ocorreu um aumento da reflectância de forma descontínua e relacionada com o grau de incarbonização do carvão. Com o aumento da incarbonização os carvões apresentam uma diminuição do número de onda da banda D e um aumento da razão ID/IG. Estas tendências não são evidentes no *char*, uma vez que a pirólise parece ter tido um efeito homogeneizador nestes parâmetros.

PALAVRAS-CHAVE: carvão, estrutura do *char*, grau de incarbonização, parâmetros Raman

ABSTRACT: In order to improve the understanding of the structure of char produced in a fluidized bed reactor reflectance and several Raman analyses were carried out on a set of coals with increasing rank and their char. The reflectance of the chares is discontinuous and related with coal rank. With the increasing of rank a general shift of the D band towards lower wavenumbers and an increase of the ID/IG intensity area ratio were observed on the coals. These trends are not evident in the char, since pyrolysis seems to have had a homogenizing effect on these parameters.

KEYWORDS: coal, char structure, coalification rank, Raman parameters

1. INTRODUÇÃO

É conhecido que a estrutura do carvão influencia o seu comportamento em processos tais como a pirólise e a combustão, uma vez que o rearranjo molecular do carvão varia de acordo com a temperatura da reacção, com a razão de aquecimento, com a dimensão das partículas, com a concentração de oxigénio e com o grau de incarbonização do carvão (Taylor et al., 1998).

Vários parâmetros Raman têm sido propostos para caracterizar a organização estrutural dos materiais orgânicos, nomeadamente o número de onda (ν) e a largura a meia altura (FWHM) da banda 1580 cm^{-1} , a razão das intensidades integradas das bandas 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} (ID/IG), a FWHM da banda 2700 cm^{-1} , entre outros (Tuinstra e Koenig, 1970; Lespade et al., 1984; Pasteris e Wopenka, 1991; Wopenka e Pasteris, 1993; Bustin et al., 1995). O espectro Raman de 1ª ordem (1200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}) de uma grafite cristalina apresenta um pico a 1582 cm^{-1} (pico G), e o espectro de 2ª ordem (entre 2350 cm^{-1} e 3350 cm^{-1}) apresenta um pico a 2700 cm^{-1} (pico

S). O desordenamento progressivo da grafite é reflectido no espectro Raman de 1ª ordem pelo deslocamento da banda G devido ao desenvolvimento de vários outros picos (Compagnini et al., 1997).

Apesar de muitas técnicas (TEM, FTIR, NMR, Raman, XRD, entre outras) terem já sido aplicadas ao estudo da estrutura do carvão, esta ainda não está integralmente compreendida devido à sua complexidade e heterogeneidade (Davidson, 2004). De igual modo, também a estrutura do char resultante da pirólise ou combustão do carvão e sua relação com o carvão original não está integralmente conhecida. Assim, este estudo teve como objectivo a determinação da reflectância e dos parâmetros Raman do carvão e do respectivo char de pirólise gerado em leito fluidizado, e de verificar a sua evolução e dependência relativamente ao grau de incarbonização do carvão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram seleccionadas, no PennState Coal Bank (Pensilvânia, EUA), nove amostras de carvão de grau crescente (sub-betuminoso até antracite; ISO 11760, 2005) ricas em vitrinite (79-94 % em volume, s.m.m.). Estas amostras foram pirolisadas em atmosfera de azoto R (99,995%) a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10⁴ °C/s, num reactor de leito fluidizado com 1,5 m de altura, 80,8 mm de diâmetro interno e areia SP45 com um diâmetro médio de 369,1 µm.

O valor médio do poder reflector aleatório foi determinado na colotelinite e no *char* fundido, num microscópio óptico (MO) de reflexão Leitz Orthoplan, equipado com luz branca, objectivas de imersão em óleo de 50×, sistema câmara-computador e software Discus Fossil. As análises de microscopia Raman foram efectuadas em amostras globais no carvão e no *char*, num espectrómetro Labram Dilor- Jobin Yvon-Spex acoplado a um microscópio e equipado com um laser He-Ne de 20 mW (radiação excitante de 632,3 nm). Foram realizadas análises no espectro de 1ª ordem, entre os 1000 cm⁻¹ e os 1800 cm⁻¹ e no espectro de 2ª ordem entre os 2500 cm⁻¹ e os 3000 cm⁻¹. O número de onda, a largura a meia altura e a intensidade integrada foram obtidas a partir da decomposição do espectro através do software Labspec program da Dilor-Jobin Yvon. Realizaram-se os procedimentos analíticos e de cálculo de acordo com o definido por Beyssac et al. (2003). O valor médio dos parâmetros Raman foi calculado a partir dos parâmetros Raman obtidos nos espectros Raman individuais de cada amostra. No conjunto das amostras estudadas não foi possível caracterizar a banda a 2700 cm⁻¹ (pico S) uma vez que não se obteve o espectro de segunda ordem.

3. RESULTADOS

A determinação da reflectância e o valor médio dos parâmetros Raman, obtidos no carvão e no *char* (Tabela 1), revelou que os valores dos carvões estudados são distintos dos valores dos *char*es (Figura 1A,B). A reflectância dos *char*es, de carvões de grau inferior e médio, aumenta consideravelmente relativamente ao carvão. Todavia, este aumento não é contínuo como nos carvões, pois apresenta um salto a partir do char com 10,42 %Rr (carvão com 0,81 %Rr). Provavelmente a betuminização que ocorre nos carvões a partir de 0,5 %Rr, associada ao craqueamento dos radicais alifáticos, perda de oxigénio e geração de propriedades coqueificantes (Taylor et al., 1998), é também responsável por este salto da reflectância do *char*, para as condições de pirólise utilizadas neste estudo. Porém, estas condições são insuficientes para que os carvões de grau superior (Decs-1515 e Decs-21) originem *char*es com reflectância elevada.

Se a reflectância permite a diferenciação dos *char*es em três grupos, os parâmetros Raman apenas evidenciam diferenças mais significativas entre o carvão e o *char* (Tabela 1, Figura 1).

Tabela 1 - Reflectância e valores médios dos parâmetros Raman obtidos no carvão e no *char*.

Amostra	R _r (%)	νD (cm ⁻¹)	νG (cm ⁻¹)	FWHM _G (cm ⁻¹)	ID/IG
Carvão					
Decs-24	0,42	1378	1592	89	1,04
Decs-18	0,50	1376	1592	89	0,82
Decs-23	0,69	1376	1590	89	1,08
Decs-12	0,81	1368	1594	81	1,04
Decs-14	0,95	1361	1595	79	1,16
Decs-3	1,19	1366	1591	82	0,99
Decs-19	1,60	1355	1592	80	1,08
PSOC-1515	2,30	1346	1593	63	1,36
Decs-21	4,22	1330	1598	43	1,75
Char					
Decs-24	6,83	1349	1595	91	0,87
Decs-18	7,54	1345	1601	94	0,95
Decs-23	7,47	1337	1592	90	0,87
Decs-12	10,46	1352	1600	98	0,92
Decs-14	10,66	1352	1597	92	0,95
Decs-3	10,94	1342	1594	93	0,86
Decs-19	11,30	1338	1597	84	1,15
PSOC-1515	7,01	1336	1598	90	1,04
Decs-21	7,17	1330	1599	72	1,19

R_r: valor médio do poder reflector aleatório da vitrinite e do char fundido; νD: n° de onda da banda D; νG: n° de onda da banda G; FWHM_G: largura a meia altura da banda G, ID/IG: intensidade integrada.

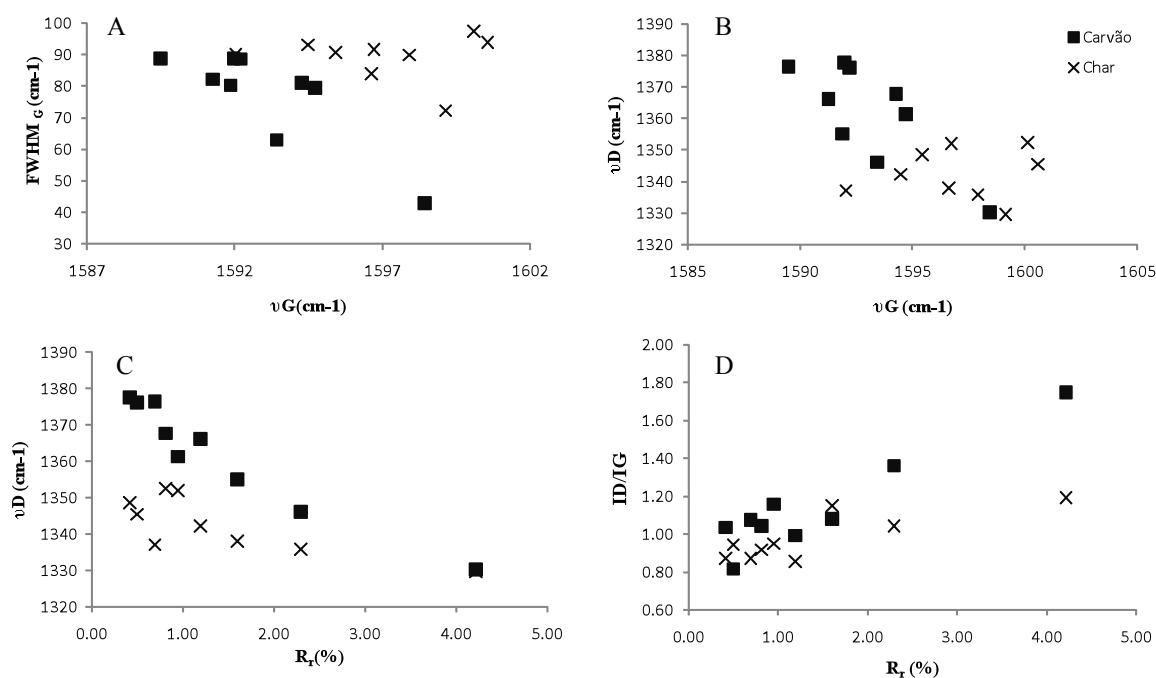


Figura 1 - Projecção dos parâmetros Raman obtidos nos carvões e respectivos *char*s: (A) variação da FWHM com o número de onda da banda G (cm⁻¹); (B) variação do número de onda das bandas D (cm⁻¹) e G (cm⁻¹); (C) variação do número de onda da banda D (cm⁻¹) com o grau de incarbonização (R_r, %); (D) variação da intensidade integrada ID/IG com o grau de incarbonização (R_r, %).

Assim, com o aumento do grau de incarbonização, os carvões estudados apresentam uma tendência geral para a diminuição do número de onda da banda D e para o aumento da razão ID/IG (Figura 1C,D). Já nos *chares* respectivos, uma vez que a gama dos valores médios dos parâmetros Raman é mais estreita (Figura 1C,D), as tendências ligadas com grau de incarbonização do carvão original são menos evidentes, ou inexistentes. Excepto, ainda que de forma não muito evidente, no caso dos *chares* dos carvões de grau superior, pelas razões já referidas para a reflectância.

4. CONCLUSÕES

Os estudos de reflectância revelaram que esta aumenta nos *chares* de forma descontínua e relacionada com o grau de incarbonização dos carvões. Porém, os parâmetros Raman não evidenciam tendências nos *chares* devidas ao grau de incarbonização, excepto no caso dos carvões de grau superior, mas devido à menor reactividade destes relativamente às condições de pirólise utilizadas. Assim, enquanto nos carvões estudados se observa uma tendência geral para a diminuição do número de onda da banda D e para o aumento da razão ID/IG com o aumento do grau de incarbonização, a pirólise destes, aparentemente, originou uma homogeneização estrutural, uma vez que os *chares* apresentam parâmetros Raman semelhantes.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo projecto PPCDT/CLI/60557/2004 (FCT, Portugal).

Referências

- Beyssac, O., Goffé, B., Petit, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M., Rouzaud, J.-N. (2003) – On the characterization of disorder and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part A*, 59, pp. 2267–2276.
- Bustin, R.M., Ross, J.V., Rouzaud, J.-N. (1995) – Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence. *International Journal of Coal Geology*, 28, pp. 1–36.
- Compagnini, G., Puglisi, O., Foti, G. (1997) – Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes. *Carbon*, 35, 12, pp. 1793–1797.
- Davidson, R.M. (2004). *Studying the structural chemistry of coal*. IEA Clean Coal Centre, 122 p.
- ISO 11760: 2005 (E) - Classification of coals.
- Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., Cruege, F. (1984) – Caracterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22, pp. 375–385.
- Pasteris, J., Wopenka, B. (1991) – Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist*, 29, pp. 1–9.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998). *Organic petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart. 704 p.
- Tuinstra, F., Koenig, J.L. (1970) – Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53, pp. 1126–1130.
- Wopenka, B., Pasteris, J. (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 78, pp. 533–577.